

ПИСЬМА В РЕДАКЦИЮ

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АЦЕТИЛАЦЕТОНАТОВ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

© В. Т. Панюшкин, В. Ю. Фролов, В. И. Зеленев

УДК 546.7:546.65

При изучении комплексообразования редкоземельных элементов с β -дикетонами возникла проблема обезвоживания устойчивых кристаллогидратов ацетилацетонатов лантаноидов. Теоретически предсказано [1], что безводные ацетилацетонаты подобно другим β -дикетонатам должны быть летучи при определенных условиях. Это свойство используется в процессах дробной возгонки смесей β -дикетонатов редкоземельных элементов для разделения смесей редкоземельных элементов. Однако все попытки получить безводные ацетилацетонаты путем обезвоживания кристаллогидратов и сольватов приводили, как известно [2], к нелетучим соединениям вследствие гидролиза при обезвоживании. В целях получения безводных ацетилацетонатов неодима и тербия [соединения (I) и (II)] нами был использован метод, позволяющий непосредственно в одну стадию синтезировать их и таким образом избежать стадии обезвоживания. Соответствующие соединения получали методом электрохимического синтеза в тщательно обезвоженном ацетонитриле.

По данным химического анализа, состав синтезированных соединений соответствует формуле $M(C_5H_6O_2)_3$, а их строение подтверждено ИК спектроскопией и термогравиметрией.

В ИК спектрах соединений (I, II) проявляются «аналитические» полосы, характерные для β -дикетонатов металлов [3], которые располагаются в области $1500-1700\text{ см}^{-1}$: в частности, 1600 и 1515 см^{-1} для соединения (I), 1595 и 1517 см^{-1} для соединения (II). Характер поглощения в ИК области и подобное положение максимумов полос поглощения позволяют сделать предположение об идентичности характера связывания тербия и неодима в синтезированных соединениях [4].

Данные термогравиметрии (навески $80-100$ мг, наполнитель — оксид алюминия, прибор MOM-2000, скорость съемки 10 град/мин, воздушная среда) позволяют предположить, что синтезированный нами ацетилацетонат (I) имеет темпе-

ратуру возгонки 320°C , а ацетилацетонат (II) — 200°C . Коэффициенты возгонки ацетилацетонатов (I) и (II), по данным термогравиметрии, составляют соответственно 93 и 60% .

Ацетилацетонаты тербия (I) и неодима (II). Синтез проводили в трехэлектродной термостатируемой ячейке. Ацетилацетон обезвоживали над цеолитом марки NaX, прокаленным при 200°C в течение 2 сут. В качестве фонового электролита использовали хлорид лития, переплавленный при 650°C и охлажденный в вакуумном эксикаторе над CaO. В качестве электрода сравнения применяли водный хлорсеребряный электрод, соединенный с электролитом ячейки при помощи электролитического мостика, заполненного насыщенным раствором LiCl в ацетонитриле. Для разделения электродных пространств использовали механический сепаратор из пористого стекла с размером пор 0.2 мм. Рабочим электродом служил электрод из металлического тербия или неодима, катодом — платиновый электрод из гладкой платины. В анодном пространстве накапливался нерастворимый в электролитной системе продукт реакции, который выделяли фильтрованием в вакууме, а в дальнейшем промывали абсолютным этанолом (5×15 мл). Выход соединения (I) по току 45% . Состав определен по данным комплексонометрии (металл) и фотометрии (лиганд). Найдено, %: Tb 34.78 ; L 65.22 . $C_{15}H_{18}O_6Tb$. Вычислено, %: Tb 34.95 ; Lu 65.05 .

Список литературы

- [1] Дзюбенко Н.Г., Мартыненко Л.И., Спицин В.И. β -Дикетонаты металлов. М.: Наука, 1978. С. 38.
- [2] Ford P.W. // Austral. J. Chem. 1974. Vol. 27. N 5. P. 2525.
- [3] Накомото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. М.: Мир, 1966. С. 408.
- [4] Панюшкин В.Т., Зеленев В.И., Стороженко Т.П. // Коорд. хим. 1995. Т. 21. Вып. 1. С. 78-80.